

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/74956 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/18, B43K 7/00 (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02904
- (22) 国際出願日: 2001年4月3日 (03.04.2001) (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-105414 2000年4月3日 (03.04.2000) JP  
特願2000-232004 2000年7月31日 (31.07.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒140-0011 東京都品川区東大井5丁目23番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 市川秀寿 (ICHIKAWA, Shuji) [JP/JP]; 〒140-0011 東京都品川区東大井5丁目23番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

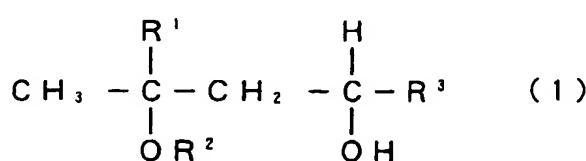
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: OIL-BASED BALL-PEN INK COMPOSITION AND OIL-BASED BALL PEN

(54) 発明の名称: 油性ボールペンインキ組成物及び油性ボールペン

WO 01/74956 A1



mPa·s, excluding 6,000 mPa·s. In one embodiment thereof, the main solvent is a mixture of the at least one solvent and propylene glycol monomethyl ether.

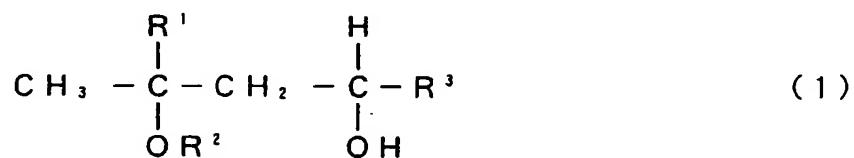
(57) Abstract: An oil-based ball-pen ink composition which comprises a) a colorant, b) a solvent ingredient comprising as the main solvent at least one solvent having the following chemical formula (1)(wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> each independently is hydrogen or CH<sub>3</sub>), and c) a resin soluble in the solvent ingredient and has a viscosity at 25°C of 700 to 8,000 mPa·s, preferably 800 to 6,000

[統葉有]



(57) 要約:

a ) 着色剤と、 b ) 下記化学構造式 (1)



(式中、  $\text{R}^1$ 、  $\text{R}^2$ 、  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$  または  $\text{C H}_3$  である。)

を持つ溶剤を 1 種あるいは 2 種以上を主溶剤として含む溶剤と、 c ) 前記溶剤に可溶な樹脂を含み、 インキ粘度が 25 °C で 700 ~ 8000 mPa · s、 好ましくは 800 mPa · s 以上 6000 mPa · s 未満である、 油性ボールペンインキ組成物。 1 つの態様ではさらにこれとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶剤を主溶剤とする。

## 明細書

### 油性ボールペンインキ組成物及び油性ボールペン

#### 発明の技術分野

本発明は、油性ボールペンインキ、より詳しくは、筆跡の柔らかく滑らかな筆感及び筆記面に対する素早いインキの浸透、ペン先での乾燥性に優れた特性を持つ油性ボールペンインキと、そのインキを使用する油性ボールペンに関する。

#### 背景技術

従来、油性ボールペンインキとしては、主にベンジルアルコール、フェニルセロソルブの混合溶剤から構成されるインキ粘度が6,000～15,000 mPa·s の高粘度インキが用いられている。しかしながら、この油性ボールペンインキでは、粘度が高いことから書き味が重く、筆圧を高くしなければ紙面へのインキ転写をスムーズに行うことができないという欠点があった。また、筆跡が紙面中で滞留し、描線乾燥性が悪かったり、ペン先へのインキの濡れによる付着や紙面へのインキ溜まりの転写が生じ、手を汚すことがしばしばあった。いわゆるボテ現象である。更に、このボテ現象のため、太径のボールペン用として用いるのに適当でないという問題もあった。

また、ボールペンの書き味やボテなどをよくすることを目的として曳糸性ポリマーとしてポリビニルピロリドン（分子量100万以上）を使用したインキ粘度が20℃において2000～10,000 mPa·s の低粘度インキが提案されている（特開平8-157765号公報など）。しかしながら、この低粘度インキでは書き味は

よくなるが、インキのボテ現象が起こり易く、更には、PPC用紙などへの裏抜け現象が発生するおそれがある。

なお、低粘度の筆記具用油性インキとしては、マーキングペン用として主として低脂肪族アルコールから構成され3～10 mPa・sのインキがある。しかし、このマーキングペン用低粘度インキは、主にプラスチック、金属、ガラスなどの非吸着面用であり、乾燥性は速いがインキ転写量が多く粘度が低いためボールペン用あるいはPPCに代表される普通紙への使用は“色材の裏抜け”等の点で困難なものであった。

通常、油性ボールペンは軸筒の中にインキを充填し先端にボールチップを装着したリフィールが装填されている。この時、多くのボールペンは後端が大気に開放されている。

このように大気に開放されたリフィールではインキ中の揮発成分が揮発し、そのインキの組成が変化してしまうことが有り、厳密なバランスの上に調整されているインキでは、インキ設計時に想定されていた性能を発揮出来なくなることがあり、特に低沸点・高揮発性成分を配合するインキにおいて大きな問題である。

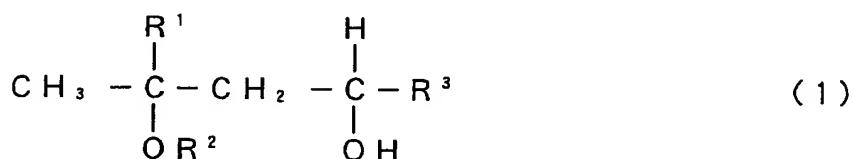
本発明は、難吸収面及び吸収面の両方を対象とした油性ボールペンとして書き味を良好にし、筆記描線の乾燥を促進し、手の汚れを少なくし、従来の様なフェルトペンの様な筆跡の裏抜けをすることなく筆記することを可能にし、さらにインキの保存性にも優れ、また太字用等、筆記時のインキの流量が多くとも好適に使用できる油性ボールペンインキ組成物、及びそれを用いた油性ボールペンを提供することを目的とする。

## 発明の開示

上記課題を達成するために、本発明における油性ボールペイン

キ組成物及び油性ボールペンは、以下に示す点を特徴とすることにより課題を解決できることを見いだし本発明を完成した。

( i ) a) 着色剤と、 b) 下記化学構造式 ( 1 )



(式中、  $\text{R}^1$ 、  $\text{R}^2$ 、  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$  または  $\text{C H}_3$  である。)

を持つ溶剤を 1 種あるいは 2 種以上を主溶剤として含む溶剤と、 c ) 前記溶剤に可溶な樹脂を含み、インキ粘度が 25 °C で 700 ~ 8000 mPa · s である、油性ボールペンインキ組成物。

(ii) 化学構造式 ( 1 ) を持つ前記溶剤を溶剤全体を基準に 50 質量 % 以上含む、上記 ( i ) に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(iii) 化学構造式 ( 1 ) を持つ前記溶剤と共にプロピレングリコールモノメチルエーテルを主溶剤として含み、その合計量が溶剤全体を基準にして少なくとも 50 質量 % をなし、かつ化学構造式 ( 1 ) を持つ前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルの割合が質量基準で 1 / 9 ~ 9 / 1 の範囲内である、上記 ( i ) に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(iv) 化学構造式 ( 1 ) を持つ前記溶剤又は前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルとの合計量が、溶剤全体を基準にして少なくとも 90 質量 % をなす、上記 ( iii ) に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(v) 前記樹脂が分子量 8000 ~ 1,500,000 のポリビニルブチラール及びポリビニルピロリドンの少なくとも 1 種を含む、上記 ( i ) ~ ( iv ) に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(vi) 前記樹脂として、前記溶剤に可溶な 40 °C 以上のガラス転

移温度を持つ樹脂と 8000~1,500,000 の分子量範囲を持つ樹脂を併用し、分子量 8000~1,500,000 の樹脂がインキ全量に対して 1~25 質量% 含まれる、上記(i)~(v)に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(vii) インキ粘度が 25°C で 800~6000 mPa·s である、上記(i)~(vi) に記載の油性ボールペンインキ組成物。

(viii) インキ収容管と、インキ収容管内に含まれる上記(i)~(vii) に記載の油性ボールペンインキ組成物と、インキ収容管のインキ後方に充填された非シリコンオイル系インキ追従体を含み、前記油性ボールペンインキ組成物の前記インキ追従体における 50°C、湿度 30% における透過減量が 5% 以下である、油性ボールペン。

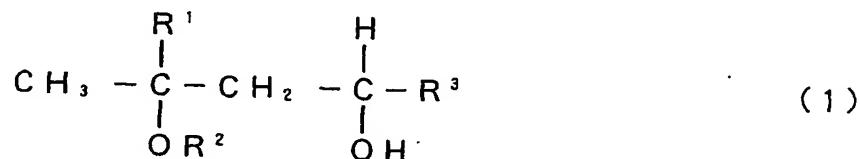
(ix) 前記インキ収容管が熱可塑性プラスチック製であり、前記油性ボールペンインキ組成物がプロピレングリコールモノメチルエーテルを含まない、上記(viii) に記載の油性ボールペン。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の油性ボールペンの縦断面である。

#### 発明の好ましい実施の形態

本発明のインキ組成物は、主溶剤成分として、化学構造式(1)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立して H または C H<sub>3</sub> である。)

を有する化合物、即ち、3-メトキシブタノール、3-メチル-3

－メトキシブタノール、3－メチル－1、3－ブantanジオール、1，3－ブantanジオール、ヘキシレングリコールなどのうち1種又は2種以上を含むことを特徴としている。これらの溶剤は、3－メトキシブタノールが約3.7 mPa・秒（於20°C）、3－メチル－3－メトキシブタノールが約7.3 mPa・秒（於20°C）、3－メチル－1、3－ブantanジオールが253 mPa・秒（於25°C）、1，3－ブantanジオールが130.3 mPa・秒（於20°C）、ヘキシレングリコールが34.4 mPa・秒（於20°C）、と低い粘度を有しながら、プロピレングリコールモノメチルエーテルと比べて、染料その他のインキに使用される成分の溶解性が高い特長を有するので、本発明のインキ組成物の安定性を高め、沈降物の発生等を防止する効果がある。また、これらの溶剤は、人体に対する影響の面でも問題がなく、また蒸気圧は3－メトキシブタノールが5 mmHg（於20°C）、3－メチル－3－メトキシブタノールが0.5 mmHg（於20°C）、3－メチル－1、3－ブantanジオールが0.01 mmHg、1，3－ブantanジオールが0.06 mmHg、ヘキシレングリコールが0.02 mmHgと高く、所望の揮発性を有し、かつ前記の如きインキ収容管樹脂に対するガス透過性も低いので、本発明のインキ組成物の主溶剤として有用である。特に3－メトキシブタノール、3－メチル－3－メトキシブタノールの1種又は2種が好適である。

3－メトキシブタノール、3－メチル－3－メトキシブタノールなどの化学構造式（1）を有する化合物は、単独であっても混合して用いてもよいが、混合する場合の混合比は自由である。

本発明のインキ組成物は、1つの好適な態様として、上記化学構造式（1）で表わされる溶剤を、全溶剤の50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらには90質量%以上用いることができる。上記の如く、これらの溶剤は揮発性が高いと共に、溶剤能力

が高い特徴を有し、しかもオレフィン系樹脂に対するガス透過性も低いので、本発明の目的に好適であると共に、オレフィン系樹脂のインキ収容管を特に処理することなくそのまま使用できる利点もある。

本発明のインキ組成物は、もう1つの好ましい態様として、主溶剤として上記化学構造式(1)で表わされる溶剤とともにプロピレングリコールモノメチルエーテルを必須成分として含むものを含む。プロピレングリコールモノメチルエーテルは、1～2 mPa・秒前後(於20℃)の低い粘度範囲を持ち、かつ揮発性が高い性質を有するので、油性ボールペンの書き味を軽くし、しかも速乾性に優れてボテのないインキを構成する上で有効である。

本発明のインキ組成物において、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどの化学構造式(1)をもつ化合物(第1主溶剤)とプロピレングリコールモノメチルエーテル(第2主溶剤)とを混合する場合、これらの溶剤の合計量は全溶剤の50質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上含み、かつその混合割合は、前者と後者の質量比で1/9～9/1の範囲内、好ましくは3/7～9/1、さらに好ましくは4/6～9/1の範囲内がよい。このような割合で両溶剤が混在することにより、本発明のインキ組成物の上記のような所望の特性が同時に達成されると共に、ペン先での不具合なども発生せず、高濃度インキでも製品としての経時安定性も優れていることが可能になる。一般的に、プロピレングリコールモノメチルエーテルの量の多いほどペン先にインキが留まるボテがより効果的に防止できるので好ましい。

また、本発明のインキ組成物において、溶剤としては、上記の主溶剤のほかに、補助溶剤を含むことができる。補助溶剤としては、

主溶剤に対して相溶性に優れ、また主溶剤より蒸気圧が同等以下の低いものが好適である。

そのような補助溶剤の具体的例としては、アルコール類として、炭素数が7以上の脂肪族アルコールであり、n-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、n-デカノール、ウンデカノール、n-デカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコールやその他多種の高級アルコール等が挙げられる。

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5ペンタンジオール、オクチレングリコール等の分子内に2個以上の炭素、2個以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。

モノエーテルとしては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ヘキシリエーテル、2-エチルヘキシリエーテル、エチレングリコールモノヘキシリエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチ

レングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

更に多価アルコール類誘導体としてはソルビタン脂肪酸系、ポリグリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、プロピレングリコール樹脂酸系等の誘導体も挙げられる。

また、エステル類としては、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、カプリル酸トリグリセライド、クエン酸トリブチルアセテート、オキシステアリン酸オクチル、エチレングリコールモノリシノレート、プロピレングリコールモノリシノレート等様々なエステルが挙げられる。

このような補助溶剤の添加量は、溶剤全体の40質量%未満に設定されることが望ましい。本発明の目的とする油性ボールペンとしての書き味、紙面への浸透乾燥の向上、インキの安定性などの効果を達成するためには、補助溶剤がなるべく少ないことが望ましいからである。多くても70質量%未満であるが、より好ましくは20質量%未満、さらには10質量%未満、特に5質量%未満である。

また、本発明の溶剤（ここでは溶剤全体をいう）の配合量は、使用する溶剤種によってその配合量は変動するものであり、一概ではないが、インキ組成物全量に対し、一般的には、30～80質量%、好ましくは35～70質量%である。

有機溶剤の配合量が30質量%未満であると、インキとしての流动性が乏しくなり、80質量%を越えると、着色剤や樹脂及び他の添加剤の割合が少なくなり、製品の品質に大きく影響を及ぼすことになるので、好ましくない。

本発明の油性ボールペンインキ組成物は本質的に油性インキ組成

物であって、水を含む必要はなく、必要以上に水を添加するとインキの体をなさないが、無水のインキでも化学平衡を維持するために水分が吸収されることがあるので、インキの安定のためにインキ組成物全量を基準に 5 ~ 10 質量% 程度あるいはそれ以下の水を予め添加しておいてもよい。

本発明の油性ボールペンインキ組成物は、上記の様に低粘度の溶剤を用いることを特徴とすると共に、インキ組成物としての粘度を 700 mPa・s ~ 8,000 mPa・s の範囲内に調整することをもう一つの重要な特徴とする。低粘度かつ紙に対するインキの高い浸透性を有する油性ボールペンとして書き味をよくしながら、インキ粘度を 700 mPa・s ~ 8,000 mPa・s とすることにより、繊維質の粗い用紙に対する裏抜けや溶剤滞留による様々な不具合を解消することができる。また、ペン先でのインキの濡れにより生じるボテ現象にまつわる不具合も解消され、更にボール径に対して、配合により好適に使用できるようにされるものである。好ましくは 800 mPa・s 以上 6,000 mPa・s 未満である。

本発明の油性ボールペンインキ組成物の粘度の調整は、インキに対して悪影響を及ぼさない範囲で使用可能であり、特に限定されず、公知の粘度調整剤を用いて行うことができる。具体的には、例えば本発明内で使用するポリビニルブチラール及びポリビニルピロリドンが好適であり、それ以外ではセルロース系樹脂等が挙げられる。

ポリビニルブチラールを用いる場合は、インキ全量に対して 2 ~ 15 質量% の範囲内がよい。

本発明の油性ボールペンインキ組成物では、使用する溶剤に可溶な樹脂を用いる。この樹脂は、固形分の調整、ペン先の摩耗抑制、色材の定着剤及び固定剤等の目的もあるが、インキの粘度調整と耐

擦過性の向上のための主要成分として用いられるものである。

好適な1つの態様では、前記樹脂としてガラス転移温度が40°C以上、より好ましくは45°C以上の低分子量樹脂と8,000~1,500,000の分子量範囲の高分子量樹脂を併用する。低分子量樹脂は固体分の調整、粘度の調整、ペン先の摩耗の抑制、筆跡の耐擦過性の向上などに寄与し、高分子量樹脂はインキ粘度の増粘効果と、固体分の低減のために用いるものである。これらの樹脂は具体的には相溶性やインキの他の成分への影響などを考慮して決められるが、下記の如き樹脂を例示することができる。

ガラス転移温度が40°C以上の低分子量樹脂としては、ケトン樹脂、スチレン樹脂、スチレンーアクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂を含むテルペン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロヘキサン系樹脂等に代表される樹脂がある。この低分子量樹脂は300~20,000、より好ましくは500~20,000の分子量を有することが好ましい。

低分子量樹脂の配合量としては1~30質量%がよく、より好ましくは1~20%である。その配合量が1%未満であると粘度調整やペン先での摩耗が困難となり、30%超だと樹脂以外の原材料が配合できなくなったり、書き味に悪影響を及ぼすことになる。

また、分子量8000~1,500,000の高分子量樹脂としては、ポリビニルピロリドン、セルロース系樹脂、ポリビニルブチラール、高分子量のアクリル樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。ただし、本発明にはポリビニルピロリドン、特に分子量が5000~70,000のポリビニルピロリドンが好適である

。

高分子量樹脂の配合量としては1～25質量%がよく、より好ましくは1～23質量%であり、更に好ましくは1～20質量%である。その配合量が1%未満であると粘度調整が困難となり、25質量%超だと樹脂以外の原材料が配合できにくくなる。分子量が5000～70,000のポリビニルピロリドンの場合、2～15質量%がよい。

本発明のインキ組成物の色材に顔料を使用した場合、用いる分散剤としては上記に挙げたような樹脂の中から顔料を分散できるものを選択して使用することができ、活性剤やオリゴマーでも目的にあればどの様なものでも種類を問わない。具体的な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、スチレン-マレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体等の合成樹脂やPO・EO付加物やポリエステルのアミン系オリゴマー等が挙げができる。

本発明の油性ボールペンインキ組成物に用いる着色剤としては染料及び顔料が使用できる。染料としては、通常の染料インキ組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アゾイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料等や通常の顔料インキ組成物に用いられる無機および有機顔料の中から任意のものを使用することができる。その配合量は、組成物全量当たり、1～50質量%の範囲で選ばれる。

また、顔料としては、用いる有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が30nm～700nmとなるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、0.5～25質量%、好ましくは0.5

～20質量%までの範囲で必要に応じて配合することができる。

使用できる顔料は、単独又は2種以上の混合で使用することができる。また、必要に応じて無機顔料を用いた分散体や染料等も分散安定性に悪影響を与えない程度で添加することができる。更に、ステレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル、アクリルニトリル、オレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルションや、インキ中では膨潤して不定形となる中空樹脂エマルション、または、これらのエマルション自身を着色剤で染着して得られる染着樹脂粒子からなる有機多色顔料等が挙げられる。

本発明に使用する色材が顔料である場合は、顔料分散インキ組成物を製造するには、従来から公知の種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ディゾルバー等の攪拌機により混合攪拌することによって、また、ボールミルやロールミル、ビーズミル、サンドミル、ピンミル等によって混合粉碎した後、遠心分離や濾過によって顔料の粗大粒子、及び未溶解物、混入固形物を取り除くことによって容易に得ることができる。

更に、本発明では必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防黴剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができる。特に脂肪酸などは、潤滑剤として好適に使用できる。また、乾燥抑制用添加剤として製品特性上、悪影響を及ぼさない範囲で主溶剤に相溶する不揮発性溶剤等も配合することができる。

本発明のインキ組成物をボールペンに用いる場合には、インキ追従体をボールペン後端部（インキ後方）に付与することが好ましい。主溶剤および補助溶剤の揮発性が高いので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。図

1に本発明の油性ボールペンのリフィールの例を模式的に示すと、ボールポイントを含むペン先1をインキ収容管2と接続し、インキ収容管2内にインキ3を収容し、インキ収容管2内のインキ3の後方にインキ追従体4を充填する。インキ3の消耗、即ち、インキ3の残量の減少とともにインキ追従体4はインキ3に追従してインキ収容管内をペン先1の方に移動する。インキ収容管2が透明樹脂製であるとインキの減り具合が外部から見えるので、使用者に好まれる。本発明においてペン先1の構造は特に限定されない。このようなリフィールはケース6及び後方蓋7と合体されてボールペンが形成される。

インキ追従体としては、インキに使用する溶剤に対して低透過性、低拡散性が必要であり、そのベースとしては不揮発性や難揮発性の流動体、具体的には、ポリブテンや流動パラフィン等、化学構造式(1)を有する有機溶剤と基本的に相溶性を有さない非シリコン系の油脂類を使用することができる。これらの物質の粘度が低い場合、増粘剤やゲル化剤等を用いるとよい。具体的には、金属セッケン類、ベントナイト類、脂肪酸アマイド類、水添ヒマシ油類、酸化チタンやシリカやアルミナ等を含む金属微粒子類、セルロース類などが挙げられる。

本発明の油性ボールペンインキ組成物は、非シリコンオイル系インキ追従体を用いた場合、温度50°C、湿度30%の雰囲気中において透過減量が5%以下であることができる。より具体的には、インキ組成物を、ハウジングとして内径8mmのガラス管(円筒状)にインキ5.5gを入れ、インキ追従体1gを充填し、かるく遠心した後、上記の条件下に置いて、1ヶ月後の透過減量を測定したとき、透過減量が3%以下であることができる。

こうして、本発明によれば、上記の油性ボールペンインキ組成物

をインキ収容管に収容し、かつ非シリコンオイル系インキ追従体を用いた油性ボールペンであって、その油性インキ組成物のその非シリコンオイル系インキ追従体に対する上記測定条件における1ヶ月後の透過減量が3%以下である油性ボールペンも提供される。

このような非シリコンオイル系インキ追従体としては、流動パラフィン、ポリブテン、ワセリン、スピンドル油等の不乾性油・半乾性油である油脂類などが用いられるが、インキとの逆転現象を防ぐため、追従体とインキの比重差は20%以内が望ましく、そのための必要に応じて比重調整のための添加剤を加えたり、リフィール内壁面との濡れ性を調整することで、逆転現象インキの消費に伴う望ましいインキへの追従性を得るため、適宜界面活性剤などが配合される。

本発明の油性ボールペンでは、特にインキ組成物の主溶剤として前記化学構造式(1)で表わされる化合物を少なくとも60質量%用いた場合、インキ透過性が低いので、インキ収容管として熱可塑性プラスチックを用いることができる利点を有する。

本発明に使用される熱可塑性プラスチックとしては使用溶剤に対する膨潤性が低く、重量や寸法変化等が5%以内の樹脂でなければならない。つまり、3-メトキシプロピノール、3-メチル-3-メトキシプロピノールに対して上記に示した耐溶剤性が必要となる。このような熱可塑性プラスチックとしてはポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンイミド(PEI)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、脂肪族ポリケトン、ポリエーテルサルファン(PES)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリブテン(PB)、ポリメチルペンテン(TPX)、環状オレフィンコポリマー、ポリアリレート(PAR)や一部の低吸湿性のポリアミドが好適に使用され

る。また、これらの樹脂を表面改質したものやアロイ化したものも悪影響が無ければ使用可能である。また、インキ収容管として溶剤に対する膨潤性だけでなく低い透過量も必須条件となる。上記に示す熱可塑性プラスチックはこの条件に該当する。透過量の目安としては、評価方法にも示すが所定条件形態にし、50°C 30%条件下2週間放置にて透過減量を測定する。その減少量が5%以下になることが望ましく、更に望ましくは3%以下である。

本発明の油性ボールペンインキ組成物によれば、インキ転写量の制御が可能となり、PPC用紙に代表される普通紙への“色材の裏抜け”等の点を解決し、従来の油性ボールペン溶剤を使用しないことで筆記後の溶剤滞留による経時的な色材の拡散及び描線乾燥性を解消する。また、速乾性に優れるので太径のボールペン用としても好適に使用することができる。また、ペン先へのインキの濡れが促進することによるペン先上のインキ付着及び紙面へのインキ溜まりの転写等いわゆるボテ現象を抑制することで、手の汚れ等の問題を解消し、従来の高粘度インキとしての書き味の悪さや低筆圧でも紙面にインキを転写することを可能にする。さらに、本発明のインキ組成物は、染料などのインキ成分の溶解性に優れ、また樹脂製インキ収容管に対するガス透過性も低いので、インキの経時的安定性に優れている。

このような効果を発揮する理由としては、従来の油性ボールペンに用いてきた溶剤より粘度が低く、揮発性もあり、インキ原料成分の溶解性の高い3-メトキシプロピノール、3-メトキシ-3-メチルブタノールなどの化学構造式(1)を有する化合物を主溶剤として使用し、さらには今まで2~10 mPa・秒程度の粘度範囲を持つサインペン用インキとして使用されてきたプロピレングリコールモノメチルエーテルを主溶剤の一部として追加して使用することによ

り、 固形分が高い配合でも経時安定性が非常に高いものとなる。また、 800～6000 mPa・s の粘度範囲を持つインキとして調製することにより、 繊維質のあらい普通紙に対する色材の裏抜けや溶剤の滞留による様々な不具合を解消し、 また、 ペン先でのインキ濡れにより生じるボテ現象にまつわる不具合も制御することができる。更には、 2種以上の樹脂併用による樹脂の配合割合、 粘度範囲から軽い書き味とペン先の摩耗を抑制することを可能にする油性ボールペンインキ組成物を提供することが可能となった。また、 化学構造式（1）の化合物を主溶剤とした場合は、 比較的高い蒸気圧を有するにも関わらず、 熱可塑性プラスチック特にオレフィン系樹脂に対しても溶剤透過量が低いのは、 溶剤の蒸気圧が高すぎないことと溶剤の化学構造的な性質からくる立体障害や溶剤の水素結合力が比較的高いため、 オレフィンの様な低極性物質に対する親和性が低くなり透過量が少なくなると考えられる。

### 実施例

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、 本発明は、 この実施例によって限定されるものではない。

（実施例1） 粘度 3880 mPa・s

バリファーストブラック #3830 [オリエント化学工業製]

20.0%

ポリビニルブチラール BM-1 [積水化学製]

10.0%

3-メトキシ-3-メチルブタノール

70.0%

（実施例2） 粘度 3000 mPa・s

バリファーストブラック #3830 [オリエント化学工業製]

20.0%

ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]	
		5 . 7 %
ハイラック 110H	[日立化成製]	
		12 . 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		62 . 3 %
(実施例3) 粘度 1730 mPa·s		
バリファーストブラック #3830 [オリエント化学工業製]		
		20 . 0 %
ポリビニルブチラール BL-1	[積水化学製]	
		12 . 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		68 . 0 %
(実施例4) 粘度 4350 mPa·s		
バリファーストブラック #3830 [オリエント化学工業製]		
		20 . 0 %
ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]	
		6 . 7 %
ハイラック 110H	[日立化成製]	
		9 . 5 %
オレイン酸中和物		4 . 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		59 . 8 %
(実施例5) 粘度 5960 mPa·s		
バリファーストブラック #3830 [オリエント化学工業製]		
		20 . 0 %
ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]	
		7 . 7 %
ベッカサイト 1111	[大日本インキ製]	
		9 . 5 %

オレイン酸中和物	4. 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	58. 8 %
(実施例 6) 粘度 2920 mPa・s	
バリファーストブラック # 3830 [オリエント化学工業製]	20. 0 %
ポリビニルブチラール BM-1 [積水化学製]	3. 0 %
マルキード N o. 5 [荒川化学製]	16. 0 %
オレイン酸中和物	4. 0 %
ヘキサグリセリンモノオレエート	5. 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	52. 0 %
(実施例 7) 粘度 1100 mPa・s	
スピロンブラック GMH スペシャル [保土ヶ谷化学工業製]	8. 0 %
バリファーストバイオレット # 1702 [オリエント化学工業製]	20. 0 %
スピロンイエロー C-GNH [保土ヶ谷化学工業製]	5. 0 %
ポリビニルブチラール BM-1 [積水化学製]	6. 0 %
YS ポリスター T-130 [ヤスハラケミカル製]	4. 0 %
3-メトキシ-ブタノール	57. 0 %
(実施例 8) 粘度 1970 mPa・s	
スピロンブラック GMH スペシャル [保土ヶ谷化学工業製]	8. 0 %

バリファーストバイオレット # 1702 [オリエント化学工業製]  
] 20.0%

スピロンイエロー C-GNH [保土ヶ谷化学工業製]  
5.0%

ポリビニルブチラール BM-1 [積水化学製]  
6.0%

YS ポリスター T-130 [ヤスハラケミカル製]  
4.0%

3-メトキシーブタノール 22.8%

3-メトキシ-3-メチルブタノール 34.2%

(実施例 9) 粘度 1200 mPa·s

スピロンブラック GMH スペシャル [保土ヶ谷化学工業製]  
8.0%

バリファーストバイオレット # 1702 [オリエント化学工業製]  
] 20.0%

スピロンイエロー C-GNH [保土ヶ谷化学工業製]  
5.0%

ポリビニルピロリドン PVP-K30 [ISP 製]  
8.0%

→分子量: 45000 ~ 55000

YS ポリスター YP-90L [ヤスハラケミカル製]  
8.0%

3-メトキシーブタノール 31.0%

3-メトキシ-3-メチルブタノール 20.0%

(比較例 1) …溶剤に請求項以外の溶剤を使用したもの / 6600  
mPa·s 0.125

バリファーストブラック # 3830 [オリエント化学工業製]

		2 0 %
ポリビニルブチラール BM-S	[積水化学製]	1 0 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		4 0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		3 0 %
(比較例2) …主溶剤より高蒸気圧溶剤使用／粘度： 4 5 3 0 mPa · s		
スピロンブラック GMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製]	5 %
バリファーストバイオレット # 1 7 0 2 [オリエント化学工業製] ]		1 0 %
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製]	5 %
ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]	8 %
マルキードN。 3 4	[荒川化学製]	
		1 7 . 0 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル		
エタノール		1 0 %
ジプロピレングリコールジメチルエーテル		1 4 %
オレイン酸中和物		2 %
ひまし油誘導体物		3 %
(比較例3) …使用溶剤に対して不溶性樹脂を使用したもの		
バリファーストブラック # 3 8 3 0	[オリエント化学工業製] ]	2 8 %
ポリビニルブチラール BM-S	[積水化学製]	8 %
B R - 5 0	[三菱レイヨン製]	
		1 2 %

プロピレングリコールモノメチルエーテル	22%
3-メトキシープタノール	30%
(比較例4) …インキ粘度が700未満のもの／粘度：650mPa · s	
スピロンブラックGMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製]
	10%
バリファーストブラック1702	[オリエント化学工業 製]
	20%
ポリビニルピロリドン K-30	[BASF 製]
	5%
マルキードN o. 34	[荒川化学製]
	5%
3-メトキシープタノール	43%
3-メトキシ-3-メチルブタノール	17%
(比較例5) …インキ粘度が7000以上のもの／粘度：9800 mPa · s	
バリファーストブラック#3830	[オリエント化学工業製]
	30.0%
ポリビニルブチラール BM-S	[積水化学製]
	9.5%
3-メトキシ-3-メチルブタノール	60.5%
(比較例6) …1～25%の樹脂分にないもの／粘度測定不可	
バリファーストブラック#3830	[オリエント化学工業 製]
	15%
バリファーストバイオレット#1702	[オリエント化学工業 製]
	12%
ポリビニルブチラール BM-S	[積水化学製]

		3 0 %
Y P 9 0 L	[ヤスハラケミカル製]	
]		8 %
3 - メトキシープタノール		2 0 %
3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール		1 5 %
(比較例 7) … T <sub>g</sub> が範囲外のもの／粘度 2 8 0 0 mPa · s		
バリファーストブラック # 3 8 3 0	[オリエント化学工業 製]	1 2 %
バリファーストバイオレット # 1 7 0 2	[オリエント化学工業 製]	1 8 %
ポリビニルピロリドン K - 3 0	[B A S F 製]	
		1 3 %
B R - 1 1 7 (T <sub>g</sub> : 3 5 °C)	[三菱レイヨン製]	
		2 %
3 - メトキシープタノール		2 5 %
3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール		2 7 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル		3 %
(実施例 1 1) 粘度 : 9 9 0 mPa · s		
バリファーストブラック # 3 8 3 0	[オリエント化学工業 製]	8 %
バリファーストブラック 1 7 0 2	[オリエント化学工業 製]	2 0 %
スピロンイエロー C - G N H	[保土ヶ谷化学工業製]	
]		5 %
ポリビニルブチラール B M - 1	[積水化学製]	
		4 %
Y P 9 0 L (T <sub>g</sub> : 6 3 °C)	[ヤスハラケミカル製]	

]		4 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル		20 %
ヘキシレングリコール		10 %
3-メトキシーブタノール		24 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		5 %
(実施例 12) 粘度: 2100 mPa·s		
スピロンブラック GMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製	
]		13 %
バリファーストブラック 1702	[オリエント化学工業	
製]		22 %
ポリビニルピロリドン K-30	[BASF 製]	
		10 %
YPL 90 L	[ヤスハラケミカル製	
]		3 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル		10 %
3-メトキシーブタノール		22 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール		15 %
3-メチル-1, 3-ブタンジオール		5 %
(実施例 13) 粘度: 850 mPa·s		
バリファーストバイオレット #3830	[オリエント化学工業	
製]		8 %
バリファーストバイオレット #1702	[オリエント化学工業	
製]		20 %
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製	
]		5 %
ヒドロキシプロピルセルロース SSL	[日本曹達製]	
		8 %

ポリビニルピロリドン K-80	[BASF 製]
	1 %
マルキードNo. 34 ( $T_g$ : 72 ~ 73 °C)	[荒川化学製]
	4 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	19 %
3-メトキシープタノール	20 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	15 %
(実施例14) 粘度: 2800 mPa·s	
スピロンブラック GMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製]
]	10 %
バリファーストブラック1702	[オリエント化学工業 製]
	23 %
ポリビニルピロリドン K-30	[BASF 製]
	10 %
マルキードNo. 5 ( $T_g$ : 72 ~ 73 °C)	[荒川化学製]
	7 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	15 %
3-メトキシープタノール	20 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	15 %
(比較例8) …溶剤に請求項以外の溶剤を使用したもの	
	/ 粘度: 950 mPa·s
バリファーストバイオレット#3830	[オリエント化学工業 製]
	5 %
バリファーストバイオレット#1702	[オリエント化学工業 製]
	10 %
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製]
]	5 %

ポリビニルブチラール BM-1	[積水化学製]
	3 %
マルキードN o. 34	[荒川化学製]
	16.6 %
ポリビニルピロリドン K-90	[ISP製]
	0.4 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	4.3 %
高級アルコール(炭素数10~15)	1.0 %
オレイン酸中和物	4 %
ひまし油誘導体物	3 %
(比較例9) …インキ粘度が700 mPa・s未満のもの	
	/粘度: 560 mPa・s
スピロンブラックGMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製]
	1.0 %
バリファーストブラック1702	[オリエント化学工業
製]	2.3 %
ポリビニルピロリドン K-30	[BASF製]
	7 %
マルキードN o. 34	[荒川化学製]
	5 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2.0 %
3-メトキシーブタノール	2.0 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	1.5 %
(比較例10) …インキ粘度が6000 mPa・s超のもの	
	/粘度: 6300 mPa・s
スピロンブラックGMHスペシャル	[保土ヶ谷化学工業製]
]	1.0 %

スピロンイエロー C - G N H	[保土ヶ谷化学工業製]
]	5 %
バリファーストバイオレット # 1702	[オリエント化学工業 製]
	20 %
マルキード No. 34	[荒川化学製]
	4 %
ポリビニルピロリドン K-80	[ISP 製] 8 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	18 %
3-メトキシープタノール	20 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	15 %
(比較例 14) … Tg が範囲外のもの／粘度 2500 mPa · s	
バリファーストブラック # 3830	[オリエント化学工業 製]
	12 %
バリファーストバイオレット # 1702	[オリエント化学工業 製]
	18 %
ポリビニルピロリドン K-30	[積水化学製]
	13 %
B R - 117 (Tg : 35 °C)	[三菱レイヨン製]
	2 %
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10 %
3-メトキシープタノール	25 %
3-メトキシ-3-メチルブタノール	20 %
以上の様な配合でディスパー攪拌によってインキを得た。その後 、インキの評価テストとして下記の様に行った。	
試験に用いたボールペンは、内径 1.60 mm のポリプロピレンチ ューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径 1.4 mm で ある）を有するものである。このボールペンに実施例、比較例で得	

られたインキを充填し、下記試験を行った。

- 1) 粘度：E型回転粘度計を用いて25°Cで測定した。
- 2) 描線乾燥性：PPC用紙にフリーハンド筆記（丸書き）した直後、ティッシュにて描線を擦過する。色材が取れなかつたもの；○、やや取れたもの；△、非常に取れたもの；×とした。
- 3) ボテ現象防止性：所定のインキをボールペンに充填した後、機械筆記試験機にて速度4.5m/min、角度60°、荷重200gの条件で筆記した後にチップホルダーに付着したインキの量を観察し、ほとんどないもの；◎、僅かにあるもの；○、少し多いもの；△、非常に多いもの；×として評価した。
- 4) 筆跡の裏抜け性：PPC用紙にフリーハンド筆記（丸書き）した1日後の裏面を目視にて観察する。色材が裏抜けしなかつたもの；○、多少色抜けしたもの；△、裏抜けしたもの；×
- 5) 書き味：所定のインキを充填したボールペンでフリーハンド筆記した時の筆感を感応的に相対比較し、非常に軽い書き味；◎、軽い書き味；○、やや重い書き味；△、重い書き味；×とした。
- 6) ペン先乾燥性：PPC用紙にフリーハンド筆記（丸書き）した後1時間放置し、最初に「カスレ」が生じる度合いについて下記の様に評価した。  
カスレが生じ難いもの；○、カスレが生じやすいもの；×とした。
- 7) 熱可塑性プラスチック（ポリプロピレンチューブ）からの高温環境下透過性：

上記プラスチックとしてポリプロピレンチューブを使用し、インキ溶剤を密閉した後、50°C 30%条件下にて2週間放置し、その減量を測定した。

密閉条件としては、チューブの片側を底部とし、金属柱を圧入する。また、もう一方は上部とし、インキ追従体（ここでは流動パラフィンを用いる）を充填する。尚、インキ追従体を充填した後は、軽く遠心を行い、気泡の介在を抑制する。また、設置状態はペン先を下向きにしておく。

8) 擦過性（堅牢性）：コート紙にフリーハンド筆記（丸書き）した後、ティッシュにて描線を擦過する。色剤が取れなかったもの：○、やや取れたもの：△、非常に取れたもの：×

9) 描線安定性（描線ちらばり性）：藁半紙にフリーハンド筆記（丸書き）した際、描線にインキの飛散度合いを観察し、ほとんどないもの：◎、わずかにあるもの：○、少し多いもの：△、非常に多いもの：×として評価した。

10) インキ長期安定性：12時間毎に0°Cと50°C条件下に設定される恒温層にインキを入れたガラス瓶を1ヶ月間保管した後、ガラス瓶底部の沈降物を確認し、ないもの：○、少しあるもの：△、非常に多いもの：×として評価した。

11) インキ溶剤透過による保存安定性（耐インキ追従体透過性）→表中では保存性と記載した。内径8φガラス管（円筒状）にインキ5.5gを入れ、インキ追従体1gを充填し、かるく遠心した後、50°C 30%条件下で

のインキの月あたり透過減量を測定した。

インキ追従体（揮発防止体）としては流動パラフィン  
(出光興産製フレシアW90) を使用した。

表1

	実施例							比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	3880	3000	1730	4350	5960	2920	1100	1970	1200	6600	4530	-	650	9800	-	2800
描線乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	-	×	△	-	△
ボテ現象防止性	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	△	◎	-	×	◎	-	○
筆跡裏抜け性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	△	○	-	○
書き味	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	-	◎	△	-	◎
ペン先乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	○	△	-	○
プラスチック透過性	3%以下	5%以上	3%以下	3%以下	3%以下	3%以下										
擦過性(堅牢性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	-	○	○	-	×

注) 比較例3, 6についてはインキとして調整することはできなかった。

表 2

	実 施 例				比 較 例			
	11	12	13	14	11	12	13	14
粘度／mPa・s	990	2100	850	2800	950	560	6300	2500
描線乾燥性	○	○	○	○	○	△	△	○
ボテ現象防止性	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△
筆跡裏抜け性	○	○	○	○	○	○	○	○
書き味	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○
ペン先乾燥性	○	○	○	○	△	○	○	○
描線安定性	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○
インキ長期安定性	○	○	○	○	△	○	○	△
保存性／透過減量 (%／月)	5 % 以下	5 % 以下	5 % 以下	5 % 以下	15% 以上	5 % 以下	5 % 以下	5 % 以下
擦過性	○	○	○	○	○	△	△	×

以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例のインキ組成物に比べてインキ流動性や、固形分の経時的な安定性、色剤である染料の経時的な溶解安定性、同じく色剤である顔料の経時的な分散安定性など、ボールペンとしての性能や、インキ収容管に対する透過性に伴なうインキの経時的な安定性の点で非常に優れていることが判明した。

### 産業上の利用可能性

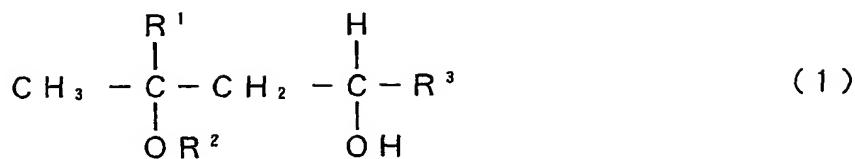
本発明によれば、従来の油性ボールペンにはない性能として難吸収面及び吸収面を対象とした油性ボールペンとしてインキの紙面への滞留を解消し、手の汚れを少なくし、書き味を良好にし、従来の様なフェルトペンの様な筆跡の裏抜けをすることなく筆記することを可能にした油性ボールペンインキ組成物が提供される。また、通常使用される様な汎用のプラスチックチューブでもそのインキ溶剤

の透過性を低減することを可能にした油性ボールペンも提供される

。

## 請求の範囲

1. a) 着色剤と、 b) 下記化学構造式 (1)



(式中、  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して H または  $\text{C H}_3$  である。)

を持つ溶剤を 1 種あるいは 2 種以上を主溶剤として含む溶剤と、 c ) 前記溶剤に可溶な樹脂を含み、インキ粘度が 25°C で 700 ~ 8000 mPa · s である、油性ボールペンインキ組成物。

2. 化学構造式 (1) を持つ前記溶剤を溶剤全体を基準に 50 質量 % 以上含む、請求項 1 記載の油性ボールペンインキ組成物。

3. 化学構造式 (1) を持つ前記溶剤と共にプロピレングリコールモノメチルエーテルを主溶剤として含み、その合計量が溶剤全体を基準にして少なくとも 50 質量 % をなし、かつ化学構造式 (1) を持つ前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルの割合が質量基準で 1 / 9 ~ 9 / 1 の範囲内である、請求項 1 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

4. 化学構造式 (1) を持つ前記溶剤又は前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルとの合計量が、溶剤全体を基準にして少なくとも 90 質量 % をなす、請求項 3 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

5. 前記樹脂が分子量 8000 ~ 1,500,000 のポリビニルブチラール及びポリビニルピロリドンの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

6. 前記樹脂として、前記溶剤に可溶な 40°C 以上のガラス転移

温度を持つ樹脂と 8000～1,500,000 の分子量範囲を持つ樹脂を併用し、分子量 8000～1,500,000 の樹脂がインキ全量に対して 1～25 質量% 含まれる、請求項 1 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

7. インキ粘度が 25 ℃で 800～6000 mPa・s である、請求項 1 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

8. インキ収容管と、インキ収容管内に含まれる請求項 1 に記載の油性ボールペンインキ組成物と、インキ収容管のインキ後方に充填された非シリコンオイル系インキ追従体を含み、前記油性ボールペンインキ組成物の前記インキ追従体における 50 ℃、湿度 30 % における透過減量が 5 % 以下である、油性ボールペン。

9. 前記インキ収容管が熱可塑性プラスチック製であり、前記油性ボールペンインキ組成物がプロピレングリコールモノメチルエーテルを含まない、請求項 8 記載の油性ボールペン。

10. 化学構造式（1）を持つ前記溶剤を溶剤全体を基準に 50 質量% 以上含む、請求項 8 記載の油性ボールペンインキ組成物。

11. 化学構造式（1）を持つ前記溶剤と共にプロピレングリコールモノメチルエーテルを主溶剤として含み、その合計量が溶剤全体を基準にして少なくとも 50 質量% をなし、かつ化学構造式（1）を持つ前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルの割合が質量基準で 1/9～9/1 の範囲内である、請求項 8 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

12. 化学構造式（1）を持つ前記溶剤又は前記溶剤とプロピレングリコールモノメチルエーテルとの合計量が、溶剤全体を基準にして少なくとも 90 質量% をなす、請求項 11 に記載の油性ボールペンインキ組成物。

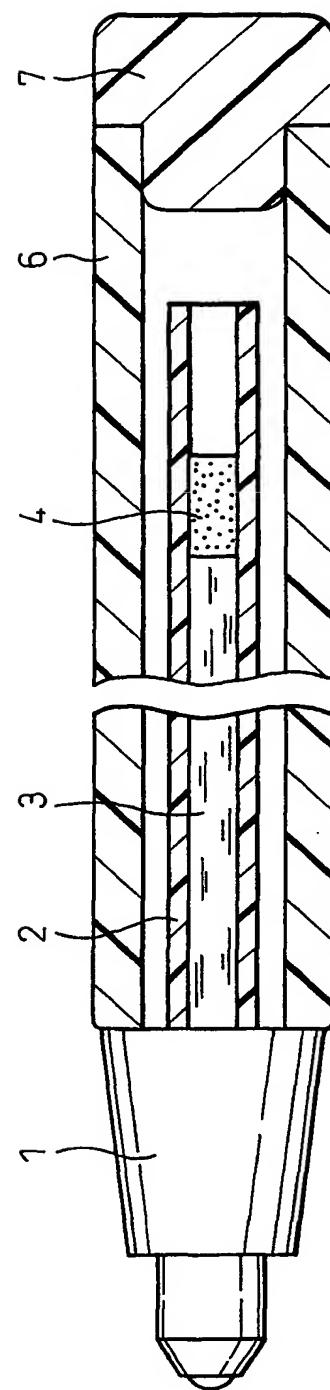
13. 前記樹脂が分子量 8000～1,500,000 のポリビニ

ルブチラール及びポリビニルピロリドンの少なくとも1種を含む、請求項8に記載の油性ボールペンインキ組成物。

14. 前記樹脂として、前記溶剤に可溶な40°C以上のガラス転移温度を持つ樹脂と8000~1,500,000の分子量範囲を持つ樹脂を併用し、分子量8000~1,500,000の樹脂がインキ全量に対して1~25質量%含まれる、請求項13に記載の油性ボールペンインキ組成物。

15. インキ粘度が25°Cで800~6000 mPa·sである、請求項8に記載の油性ボールペンインキ組成物。

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>7</sup> C09D11/18, B43K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.C1<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B43K1/00-7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5980624, A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 09 November, 1999 (09.11.99), Claims; working example	1-7
Y	& JP, 10-120962, A	8-15
X	JP, 7-102205, A (Pentel Kabushiki Kaisha), 18 April, 1995 (18.04.95), Claims; working example 2 (Family: none)	1-7
Y		8-15
X	JP, 10-297157, A (PILOT CORPORATION), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. No. [0020]; working example (Family: none)	1-7
Y		8-15
X	JP, 7-216282, A (Pentel Kabushiki Kaisha), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; working example 4 (Family: none)	1-7
Y		8-15
Y	JP, 8-267984, A (Pilot Ink Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Fig. 2 (Family: none)	8-15
A	JP, 5-239397, A (Pentel Kabushiki Kaisha),	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
18 May, 2001 (18.05.01)

Date of mailing of the international search report  
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/02904

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	17 September, 1993 (17.09.93), Claims (Family: none)	
A	JP, 4-106168, A (Pentel Kabushiki Kaisha), 08 April, 1992 (08.04.92), Claims (Family: none)	1-15

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C09D11/18, B43K7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C09D11/00-11/20, B43K1/00-7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5980624, A (三菱鉛筆株式会社), 9. 11月. 1	1-7
Y	999 (09. 11. 99), 特許請求の範囲, 実施例&JP, 1 0-120962, A	8-15
X	JP, 7-102205, A (ぺんてる株式会社), 18. 4月. 1995 (18. 04. 95), 特許請求の範囲, 実施例2 (ファ ミリーなし)	1-7
Y		8-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

井上 千弥子



4V 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 10-297157, A (株式会社パイロット), 10. 1	1-7
Y	1月. 1998 (10. 11. 98), 特許請求の範囲, 段落番号 (0020), 実施例 (ファミリーなし)	8-15
X	JP, 7-216282, A (ぺんてる株式会社), 15. 8月.	1-7
Y	1995 (15. 08. 95), 特許請求の範囲, 実施例4 (ファミリーなし)	8-15
Y	JP, 8-267984, A (パイロットインキ株式会社), 15. 10月. 1996 (15. 10. 96), 図2 (ファミリーなし)	8-15
A	JP, 5-239397, A (ぺんてる株式会社), 17. 09月. 1993 (17. 09. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 4-106168, A (ぺんてる株式会社), 8. 4月. 1992 (08. 04. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15